



PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of)
Hildegard Römer et al.)
Serial No. 09/769,672) Group: 1731
Filed: January 25, 2001)
Title: PROCESS FOR THE MELTING,) Examiner:
REFINING AND HOMOGENIZING)
OF GLASS MELTS)

CLAIM FOR PRIORITY

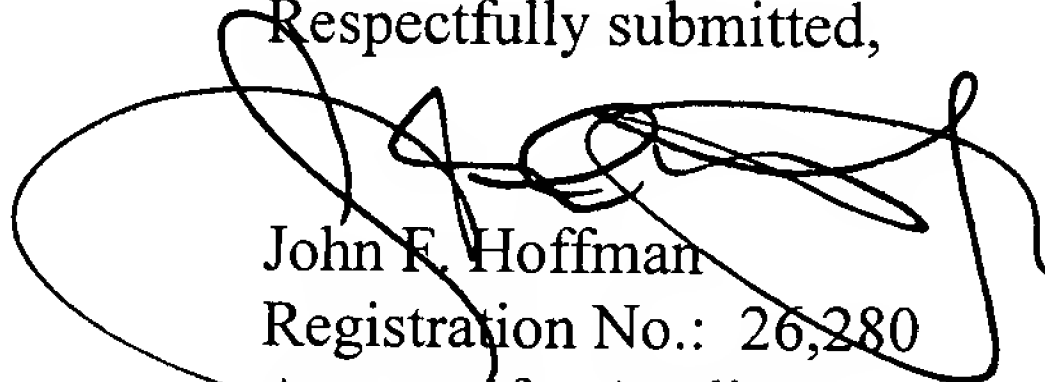
Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

Applicant hereby claims the priority of German Patent Application Serial No. 100 03 948.0, filed January 29, 2000, under the provisions of 35 U.S.C. 119.

A certified copy of the priority document is enclosed herewith.

Respectfully submitted,


John F. Hoffman
Registration No.: 26,280
Attorney for Applicant

JFH/pmp

BAKER & DANIELS
111 EAST WAYNE STREET, SUITE 800
FORT WAYNE, IN 46802
TELEPHONE: 219-424-8000
FACSIMILE: 219-460-1700

Enc. Priority Document
Return Postcard

CERTIFICATE OF MAILING

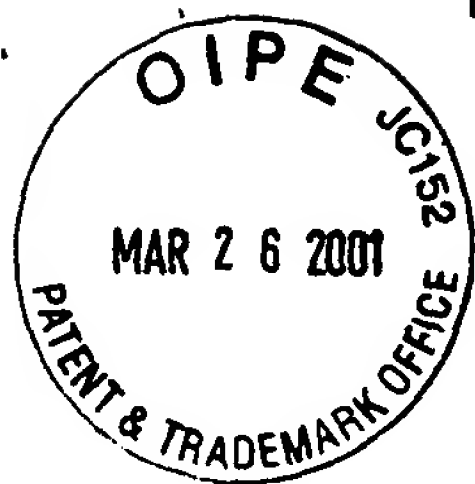
I HEREBY CERTIFY THAT THIS CORRESPONDENCE
IS BEING DEPOSITED WITH THE UNITED STATES
POSTAL SERVICE AS FIRST CLASS MAIL IN AN ENVE-
LOPE ADDRESSED TO: ASSISTANT COMMISSIONER FOR
PATENTS WASHINGTON, DC 20231, ON: March 22,
2001

JOHN F. HOFFMAN, Registration No. 26,280
Name of Registered Representative


Signature

March 22, 2001
Date

RECEIVED
MAR 28 2001
TC 1700 MAIL ROOM



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 100 03 948.0

Anmeldetag: 29. Januar 2000

Anmelder/Inhaber: Schott Glas, Mainz/DE

Bezeichnung: Verfahren zum Erschmelzen, Läutern und Homogenisieren von Glasschmelzen

IPC: C 03 B 5/235

RECEIVED
MAR 28 2001
TC 1700 MAIL ROOM

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. Januar 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

11015

Verfahren zum Erschmelzen, Läutern und Homogenisieren von Glasschmelzen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erschmelzen, Läutern und
5 Homogenisieren von Glas. Dabei werden Rohstoffe, wie Silikate und
Gemenge zunächst in einer Wanne oder in einem Tiegel erschmolzen. Beim
Schmelzen wird im zunehmenden Maße das Skull-Prinzip angewandt. Hierbei
wird Hochfrequenzenergie mittels einer Induktionsspule in den Inhalt des
Tiegels eingekoppelt. Die Glasschmelze wird sodann in ein Läutergefäß
10 überführt. Auch hierbei kann wiederum das Skull-Prinzip angewandt werden.
Schließlich gelangt die geläuterte Glasschmelze in ein Homogenisiergefäß.
Auf WO 98/18731 und WO 98/03442 wird verwiesen.

Bei der Homogenisierung und Konditionierung von Glasschmelzen werden
15 Bauteile aus Platin verwendet. Diese haben zwar den Vorteil einer hohen
Korrosionsbeständigkeit. Jedoch ist bekannt, daß Sauerstoffblasen auftreten,
sobald die Schmelze mit Platinteilen in Berührung gelangt. Wie man weiß, übt
Platin auf Wasser eine katalytische Zersetzungswirkung aus. Platin ist
durchlässig für Wasserstoff, so daß eine Wasserstoffdiffusion durch Platin
20 erfolgen kann. Ist der Wasserstoffgehalt zwischen der Außenseite und der
Innenseite der Wandung eines Platinbauteiles unterschiedlich groß, so erfolgt
ein ständiger Wasserstofftransport in ein und dieselbe Richtung. Da der
Partialdruck des Wassers in einer Glasschmelze höher als der
Umgebungspartialdruck ist, kommt es zu einem Abscheiden von Sauerstoff
25 an der Innenwand des Platin-Bauteiles. Ist die Löslichkeitsgrenze für
Sauerstoff in der Schmelze überschritten, so kommt es zu Blasenbildung,
dem sogenannten Sauerstoffreboil an Platin.

Es wurde bereits versucht, das genannte Reboil durch Gegenmaßnahmen zu
30 unterdrücken. So hat man an der Außenwandung eines Platingefäßes eine
kontrollierte Wasseratmosphäre vorgesehen. Auch hat man versucht,

entsprechende Bedingungen in der Schmelze selbst herzustellen, beispielsweise den Wassergehalt der Schmelze definiert einzustellen und die Schmelze gleichzeitig einer Oxy-Brennstoff-Beheizung auszusetzen. Diese Maßnahmen sind jedoch apparativ aufwendig und demgemäß teuer. Das Problem des Einstellens des Wassergehaltes hat außerdem den Nachteil, daß mit einer Änderung des Wassergehaltes die Produkteigenschaften verändert werden, was unerwünscht ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Erschmelzen, Läutern und Homogenisieren von Glas derart zu gestalten, daß auch bei Verwendung von Bauteilen aus Platin das genannte Sauerstoffreboil vermieden wird.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale von Anspruch 1 gelöst.

Die Erfinder haben folgendes erkannt:

Die Sauerstoff-Reboilneigung einer Glasschmelze nimmt dann ab, wenn die Schmelze auf dem Wege zur Homogenisier-Station auf eine gewisse Mindest-Temperatur angehoben wird, und wenn außerdem polyvalente Ionen in der Schmelze vorhanden sind. Die Ionen können beispielsweise in Form von Vanadium, Cer, Zink, Zinn, Titan, Eisen, Molybdän oder Europium vorliegen. Die Temperatur der Schmelze sollte größer als 1700°C , besser größer als 2400°C , betragen.

Die Erfinder haben im einzelnen folgendes erkannt: Die Ionen werden bei den genannten hohen Schmelz- bzw. Läutertemperaturen reduziert. So geht beispielsweise V^{5+} bei Temperaturen um 2200°C in V^{3+} über. Ti^{3+} wird Ti^{2+} reduziert. Daß die Temperatur bei einem Homogenisierungs- und Konditionierungsprozeß niedriger ist, ist nicht nachteilig. Hierbei bleibt die höhere Wertigkeitsstufe der polyvalenten Ionen stabil. Um die höhere Wertigkeitsstufe zu erreichen, benötigt das Ion Sauerstoff, der zunächst in

einer ausgeläuterten Schmelze normalerweise nicht vorliegt. Erfolgt eine Wasserzersetzung wenn die Schmelze ein Platin-Bauteil berührt, so wird zwar Sauerstoff erzeugt. Dieser führt jedoch nicht zur Reboilblasenbildung. Vielmehr wird der Sauerstoff von den im reduzierten Zustand vorliegenden polyvalenten Ionen abgepuffert.

Ein großer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß die Zufuhr von toxischen Läutermitteln wie Arsenoxid oder Antimonoxid nicht notwendig ist. Dies senkt zum einen die Kosten, zum anderen verringert es die bekannten Risiken.

Die Erfindung ist anhand der Zeichnungen erläutert. Darin ist im einzelnen folgendes dargestellt:

- 15 Figur 1 veranschaulicht eine Anlage zum Erschmelzen von Glas sowie zum Läutern und Homogenisieren sowie Konditionieren der Schmelze.
- Figur 2 ist ein Stapeldiagramm, das den Einfluß der Wasserbegasung auf O₂-Reboil sowie Volumenblasen veranschaulicht.
- 20 Figur 3 ist ein Stapeldiagramm, das die Abhängigkeit des Reboil von der Läutertemperatur veranschaulicht.

Die in Figur 1 dargestellte Anlage umfaßt eine Schmelzwanne 1, einen Läutertiegel 3 sowie einen Tiegel 5 zum Homogenisieren und Konditionieren.

Die in der Schmelzwanne 1 gewonnene Schmelze 1.1 strömt über einen Überströmkanal 2 zum Läutertiegel 3. Dieser ist nach dem Skull-Prinzip aufgebaut und umfaßt eine Hochfrequenz-Induktionsspule 3.1. Die Schmelze gelangt nach dem Läutern aus dem Läutertiegel 3 über eine

Beruhigungsstrecke 4 zum Platintiegel 5. Der Platintiegel 5 ist mit einem hier

nicht dargestellten Platinrührer versehen, ferner mit einem ebenfalls nicht gezeigten, widerstandsbeheizten Platinrohr.

Der Glasschmelze wurden keine toxischen Läutermittel zugegeben, wie beispielsweise Arsenoxid oder Antimonoxid. Stattdessen enthält die Schmelze 1.1 polyvalente Ionen wie Titan, Eisen, Vanadium, Zink oder Zinn. Die Reduktion dieser polyvalenten Ionen erfolgt im Läutertiegel 3.

Die Temperatur im Läutertiegel 3 beträgt zwischen 1800 und 2400° C. Die Temperatur im Platintiegel 5 hingegen beträgt etwa 1400 bis 1600° C. Wichtig ist, daß die Schmelze an irgendeiner Stelle auf dem Wege von der Einschmelzwanne 1 zum Platintiegel 5 auf den genannten Temperaturbereich von 1800 bis 2400° oder mehr erhitzt wurde. Ein Abfall der Temperatur im Platintiegel ist unschädlich.

Wie erwähnt, erfolgt bei konventionellen Schmelztemperaturen ein Sauerstoffreboil an den Platinbauteilen. Der Nachweis dafür, daß es sich hierbei um Reboil handelt, kann durch Wasserbegasung des Außenraumes nachgewiesen werden - siehe Figur 2. Werden Platinbauteile nämlich von außen mit Wasser umspült, so wird das Reboil unterdrückt und die Blasenbildung reduziert.

Wird gemäß der Erfindung statt der Wasserbegasung eine Läutertemperatur von 1800° C gewählt, so findet - bei Vorliegen von Eisen - eine Verminderung des Reboil statt. Die Verminderung geht auf die Reduktion von Eisen zurück. Dabei liegt Eisen nur in Spuren von ca. 40 ppm vor. Die puffernde Wirkung der Eisenionen ist hierbei relativ gering.

Der Einfluß einer noch höheren Läutertemperatur ist aus Figur 3 ersichtlich. Geht man auf eine Läutertemperatur von über 2100° C, und liegen in der Schmelze polyvalente Ionen wie Zink und Titan in entsprechender Menge vor,

so kann auf eine Wasserbetropfung des Außenraumes verzichtet werden. Die Ionen wirken dann als Puffer gegen die Sauerstoffbildung an Platin - siehe Figur 3.

- 5 Es hat sich herausgestellt, daß dabei die genannten Materialien in einer Menge in der Schmelze vorliegen müssen, die im Prozentbereich liegt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer Glasschmelze;
 - 1.1 mit einer Schmelzstufe;
 - 5 1.2 mit einer Läuterstufe;
 - 1.3 mit einer Homogenisier- und Konditionierstufe;
 - 1.4 wobei vor der Homogenisier- und Konditionierstufe die Schmelze auf eine Temperatur von über 1700° C erhitzt wird;
 - 1.5 wobei in der Schmelze polyvalente Ionen mit einem Anteil von
10 wenigstens 0,5 Gew.-% vorliegen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 2100 und 2400° liegt.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur über 2400° liegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur in der Läuterstufe auf einem der in den
20 Ansprüchen 1 bis 3 genannten Werte liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze polyvalente Ionen eines der folgenden Elemente enthält oder eine Kombination aus zwei oder mehreren dieser Elemente
25 enthält:
Vanadium, Cer, Zink, Zinn, Titan, Eisen, Molbydän, Europium, Mangan, Nickel.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
30 daß die Schmelze frei von toxischen Läutermitteln ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze mittels Hochfrequenz beheizt wird und sich in einem gekühlten Skultiegel befindet.

Verfahren zum Erschmelzen, Läutern und Homogenisieren von Glasschmelzen

Zusammenfassung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer Glasschmelze.

Zum Vermeiden des Sauerstoffreboil ist das Verfahren mit den folgenden
Verfahrensstufen oder Schritten ausgestattet:

10

mit einer Schmelzstufe;

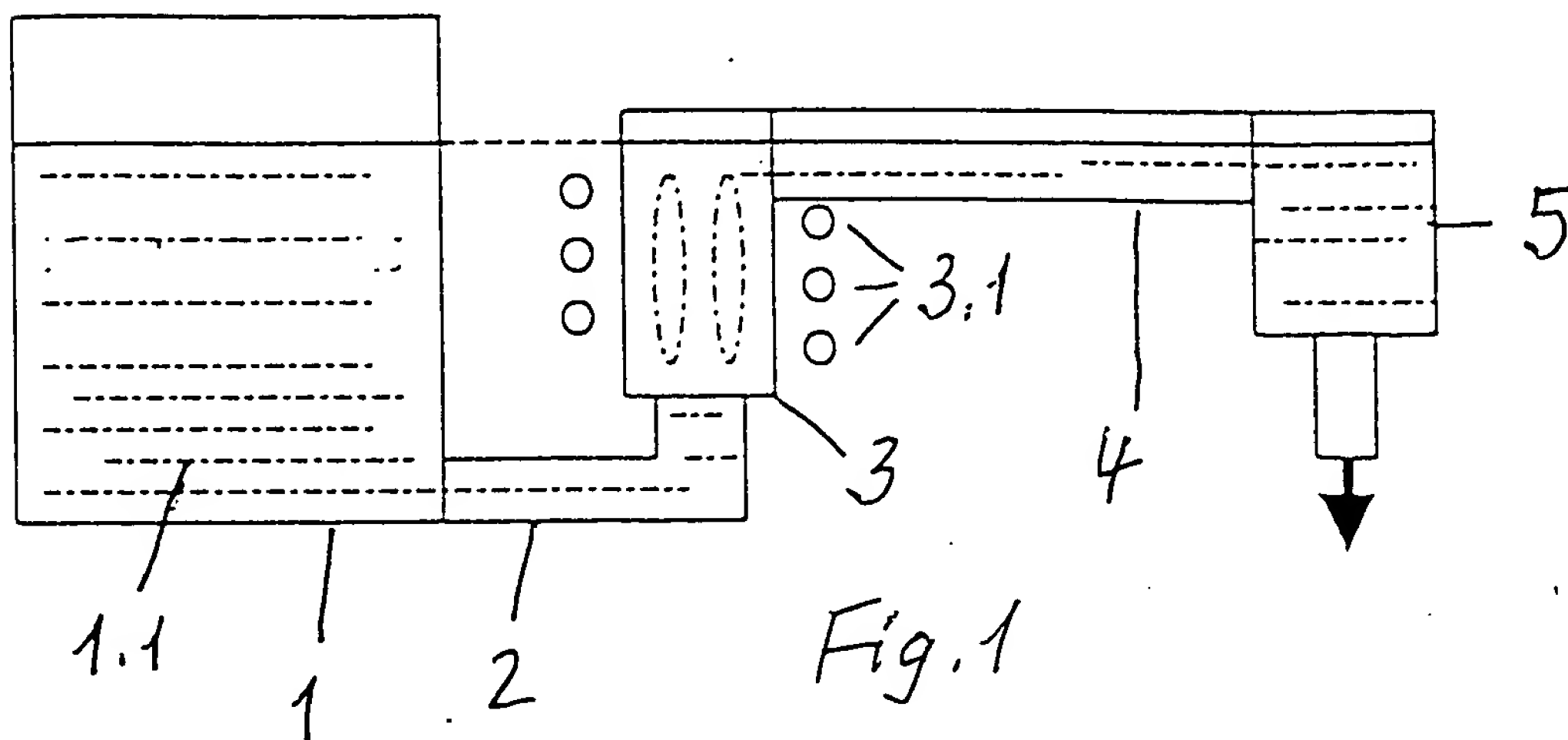
mit einer Läuterstufe;

mit einer Homogenisier- und Konditionierstufe;

wobei vor der Homogenisier- und Konditionierstufe die Schmelze auf eine
Temperatur von über 1700° C erhitzt wird;

15

wobei in der Schmelze polyvalente Ionen mit einem Anteil von wenigstens 0,5
Gew.-% vorliegen.



Einfluß der Wasserbetropfung auf O₂-Reboil und Volumenblasen

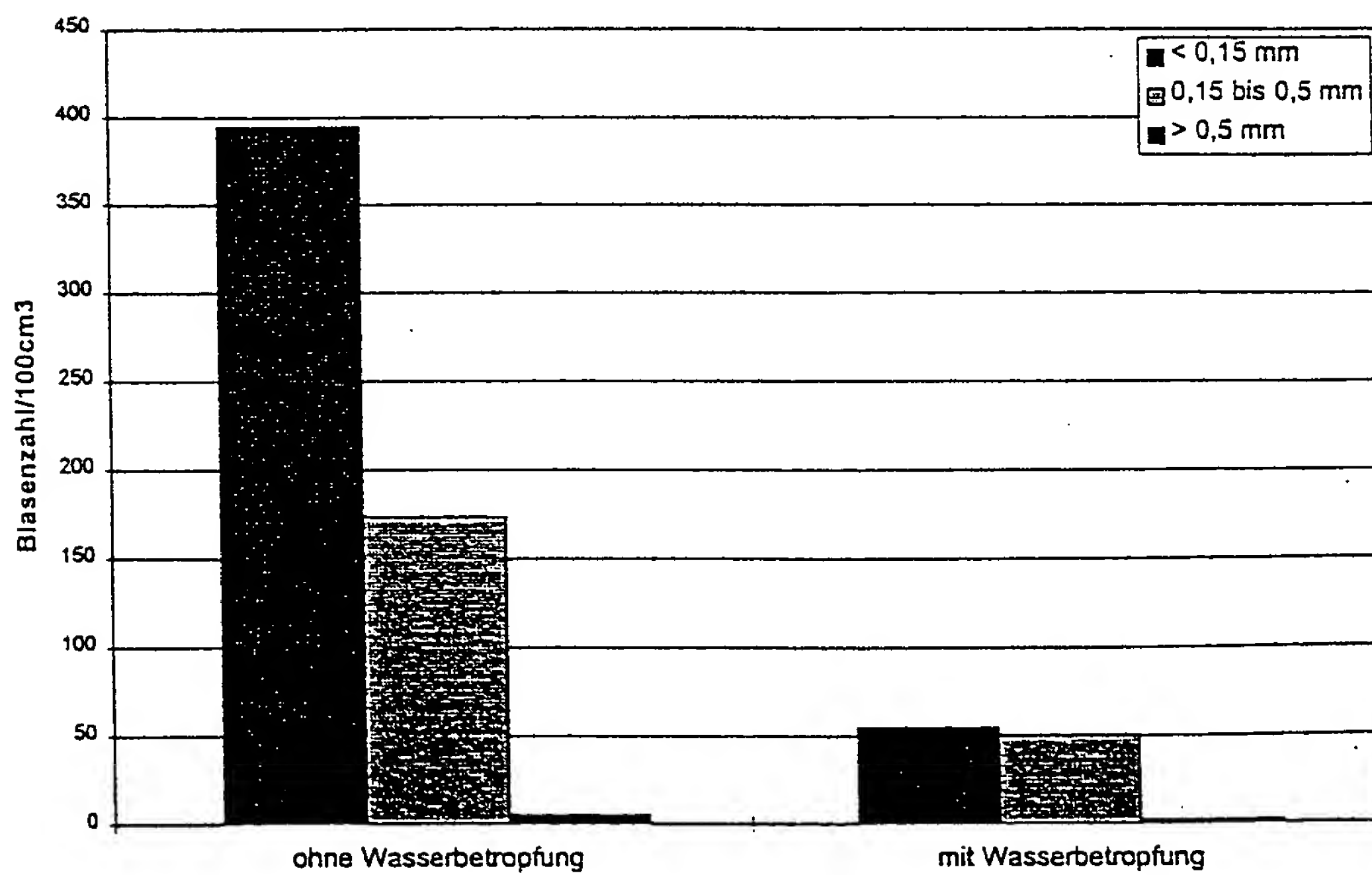


Fig. 2

Oberflächenblasen / Reboilblasen

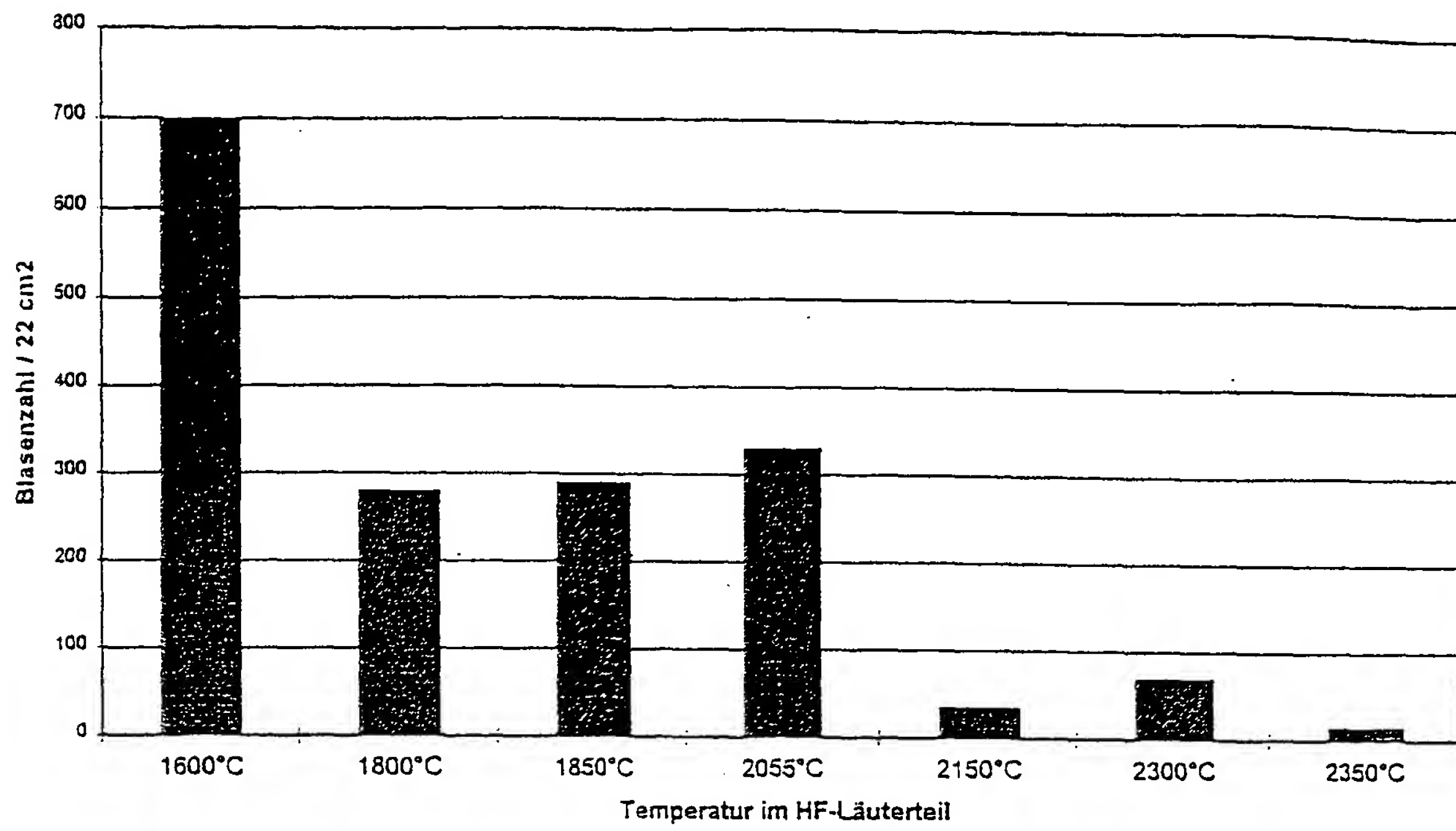


Fig. 3